

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 21 DEC 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 008 918.3

Anmeldetag:

24. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Wella Aktiengesellschaft, 64274 Darmstadt/DE

Bezeichnung:

(3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon
und dessen Säureaddukte, Verfahren zu deren Her-
stellung und die Verwendung dieser Verbindungen
zur Färbung von Fasern

IPC:

C 07 C, D 06 P

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

B e s c h r e i b u n g

(3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon und dessen Säureaddukte, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen zur Färbung von Fasern

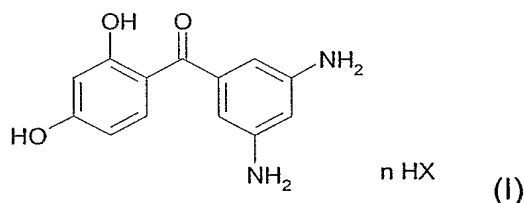
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind das (3,5-Diaminophenyl)-(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie die Verwendung dieser Verbindungen zur Färbung von Fasern.

Auf dem Gebiet der Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels. Von besonderem Interesse sind nach wie vor Haarfärbemittel zur Abdeckung des Naturtonbereichs. Bisher konnte der wichtige Bereich der Naturtöne, vor allem der dunkleren Nuancen, nur durch komplexe Mischungen von mehreren verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen abgedeckt werden. Normalerweise wurden dazu bisher Kombinationen von Paraphenylendiaminen mit Resorcinen, m-Aminophenolen und m-Phenylendiaminen verwendet, wobei heute aus verschiedenen Gründen kaum noch die Grundkörper, sondern überwiegend deren Derivate eingesetzt werden. Insbesondere wegen der komplexen Zusammensetzungen der mittleren bis dunkleren Naturtöne bestand der Wunsch nach Komponenten, mit denen Brauntöne erzielt werden können, ohne dass hierzu komplexe Zusammensetzungen einer Vielzahl von einzelnen Farbkomponenten benötigt werden, wobei eine 1:1-Zusammensetzung einer einzigen Entwicklersubstanz und einer einzigen Kupplersubstanz besonders interessant sind.

Es bestand daher die Aufgabe, eine Kupplerkomponente zu finden, die in der Lage ist, zusammen mit geeigneten Entwicklern Brauntöne zu erzeugen und Färbungen mit einer hohen Stabilität gegenüber den Alltagsbedingungen, wie zum Beispiel häufigem Waschen, ergibt. Weiterhin sollen die beim vorzeitigen Verschießen einzelner Farben in komplexen Zusammensetzungen häufig auftretenden unerwünschten Farbverschiebungen vermieden werden.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass der Kuppler der Formel (I) und dessen Salze die gestellte Aufgabe in hervorragender Weise lösen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher das (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte gemäß Formel (I), mit $0 \leq n \leq 2$, und HX gleich einer anorganischen oder organischen Säure.

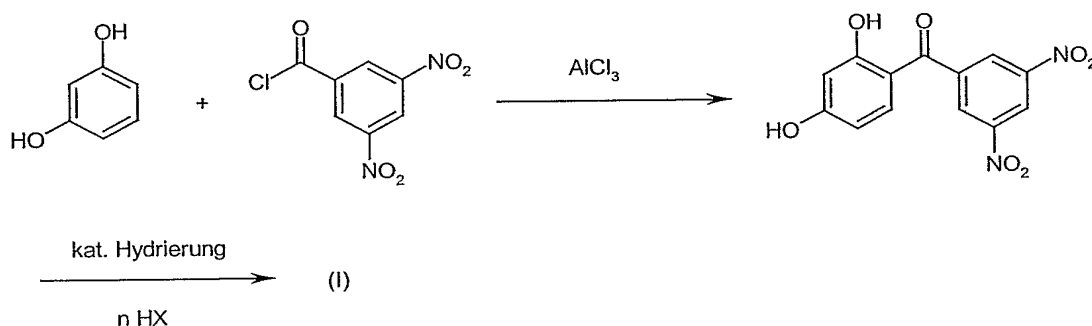


Als anorganische oder organische Säure können Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure oder Weinsäure genannt werden, wobei Salzsäure und Schwefelsäure besonders bevorzugt sind.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt gemäß Schema I aus 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und Resorcin unter Friedel-Crafts-Bedingungen. Das Zwischenprodukt wird katalytisch zum Endprodukt der

Formel (I) hydriert, das entweder als freie Base oder als Säureaddukt isoliert werden kann.

Schema I: Herstellung der Verbindung der Formel (I)



Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) allein oder in Kombination mit bestimmten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen zur oxidativen Färbung von synthetischen oder natürlichen Fasermaterialien. Unter den natürlichen Fasermaterialien eignen sich beispielsweise keratinischen Fasern wie zum Beispiel Wolle oder Haare und insbesondere menschliche Haare.

Als Farbentwickler, die sich in hervorragender Weise zur Kombination in einer oxidativen Formulierung eignen, kommen Verbindungen des Paraphenylendiamin-, Paraaminophenol- sowie 4,5-Diaminopyrazol-Typs in Frage, die selbstverständlich auch als Säureaddukte vorliegen können. Dazu zählen insbesondere 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylen-diamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-

aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-phenyl-benzol, 4-[(2-Methoxyethyl)-amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)-amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxy-methyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diaminopyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methyl-phenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)-methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol, 1,2-Bis-(4,5-diamino-1H-pyrazol-1-yl)-ethan, 1,4-Bis-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl-methyl)-benzol, 4,5-Diamino-1-(2-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2,4-dimethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2,5-dimethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-ethylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-isopropylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrazol, 1-(4-Amino-phenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol, 1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-pyridinyl)-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-methyl-phenol, oder deren Salze.

Als mögliche Kuppler, die zur Erzeugung bestimmter Nuancen in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden können, können die folgenden Verbindungen genannt werden: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin,

2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-
 benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-
 methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol,
 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-
 methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin,
 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin,
 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol,
 2,4-Diamino-1-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-
 diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol,
 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin,
 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-
 methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-
 amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-
 phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-
 hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol,
 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-
 methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-
 methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol,
 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-
 phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-
 2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-
 amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-
 ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-
 propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-
 phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol,
 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin,
 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-
 acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-
 dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-
 2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-

phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, sowie deren Salze.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel (I) werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse appliziert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein gebrauchsfertiges Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren, das durch Vermischen einer Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Farbträgermasse mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Farbträgermasse) vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 6 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben den Verbindungen der Formel (I) sowie den vorgenannten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen weiterhin auch direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der anionischen, kationischen oder neutralen Farbstoffe enthalten. Zu den bevorzugten anionischen Farbstoffen zählen beispielsweise 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1;

1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13, Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetyl-amino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethyl-amino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanaminium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro-[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-

xanthen)-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfo-phenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)-phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl]-(5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetyl-amino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-

4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

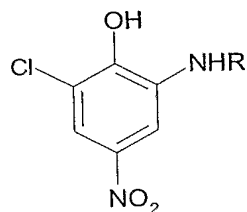
Zum besseren Farbausgleich und zur Erzeugung von speziellen Nuancen sind die folgenden nichtionischen Farbstoffe besonders geeignet:

1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5),
 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2),
 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol,
 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluoromethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15),
 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7),
 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11),

2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoessäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoessäure, 2-Chlor-6-methylamino-4-nitrophenol 2-Chlor-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-nitrophenol, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)-amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-5-dimethylamino-benzoessäure (HC Blue No. 13), 1,4-Di[(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-

hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin und 2-((4-(Acetylamino)phenyl)-azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

Aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffe besonders zu erwähnen sind weiterhin 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol und Farbstoffe der allgemeinen Formel (II),



Formel (II)

worin R Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl bedeutet.

Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorstufen beträgt (bezogen auf die Farbträgermasse) 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent.

Die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in der Farbträgermasse liegt zwischen 0,1 und 10 Gewichtsprozent, wobei eine Gesamtmenge 0,1 bis 5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Darüber hinaus können in der Farbträgermasse noch Antioxidantien (beispielsweise, Natriumsulfit und/oder Ascorbinsäure), Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Konservierungsstoffe, Verdicker, Pflegestoffe und andere kosmetische Zusätze enthalten sein.

Die Zubereitungsform für die Farbträgermasse sowie für das gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze für Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gele sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet. Bezogen auf die Farbträgermasse sind dies zum Beispiel Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird durch Mischen der Farbträgermasse mit einem flüssigen Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumbromat in Form einer 1- bis 12-prozentigen, vorzugsweise 6-prozentigen, wäßrigen Lösung in Betracht, wobei Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt ist.

Die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel werden hierbei im Gewichtsverhältnis von 5 zu 1 bis 1 zu 3 miteinander vermischt, wobei ein Gewichtsverhältnis von 1 bis 1 bis 1 zu 2 besonders bevorzugt ist.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Haarfärbemittels stellt sich bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten Farbträgermasse mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels kann zwischen 3 und 11, bevorzugt zwischen 6 und 10,5 liegen.

Für die Einstellung des jeweiligen pH-Wertes der Farbträgermasse und des Oxidationsmittels können je nach dem gewünschten pH-Wert organische oder anorganische Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure, Ascorbinsäure und Milchsäure, oder Alkalien wie Monoethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Ammoniak, Natronlauge, Kalilauge oder Tris(hydroxymethyl)amino-methan, verwendet werden.

Nach der Vermischung der vorstehend beschriebenen Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel wird eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle im allgemeinen etwa 60 bis 200

Gramm des erhaltenen gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittels auf das Haar aufgetragen.

Man läßt das erfindungsgemäße Haarfärbemittel bei etwa 10 bis 45 Minuten und 15 bis 50 Grad Celsius, vorzugsweise 30 Minuten bei 40 Grad Celsius auf das Haar einwirken, und spült dann das Haar mit Wasser aus. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer verdünnten schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch auf diese Beispiele zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: Herstellung von (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon

Stufe 1: **(2,4-Dihydroxyphenyl)(3,5-dinitrophenyl)methanon**
17,6 g (160 mmol) Resorcin werden in 80 ml Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) gelöst. Anschließend gibt man 21,6 g (160 mmol) Aluminiumchlorid zu. Bei 60 °C werden dann innerhalb von 20 Minuten portionsweise 34 g (148 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid eingetragen, wobei sich Salzsäuregas entwickelt. Nach beendeter Zugabe wird noch 4 Stunden lang auf 90 °C erwärmt. Anschließend wird die Reaktionsmischung abgekühlt und vorsichtig mit 320 ml einer 5-prozentigen Salzsäure versetzt. Der entstehende Niederschlag wird durch Dekantieren und Verwerfen der überstehenden Lösung abgetrennt, mit

400 ml Ethanol versetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur zur Kristallisation gebracht. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum erhält man 40 g eines gelblichen Produkts.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 11,32 ppm (s, 1H); 10,78 ppm (s, 1H); 9,98 ppm (t, $^4J_{\text{HH}}$ = 2,1 Hz, 1H); 8,73 ppm (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 2,1 Hz, 2H); 7,44 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,1 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 0,9 Hz, 1H); 6,43 ppm (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 2,1 Hz, 1H); 6,40 ppm (s, 1H)

<u>Elementaranalyse:</u>	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$; M = 304,21		
	%C	%H	%N
ber.:	51,33	2,65	9,21
gef.:	50,95	2,68	8,87

Stufe 2: (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon-dihydrochlorid

25,0 g (82 mmol) werden in 300 ml Ethanol an 2,5 g Pd/C 10% bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 6 Stunden wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit 100 ml Salzsäure 32% versetzt und anschließend am Rotationsverdampfer aufkonzentriert, wobei das Produkt allmählich auskristallisiert. Es entsteht ein Kristallbrei, der zur Vervollständigung der Kristallisation noch 1 Stunde im Eisbad gekühlt wird. Man saugt ab, wäscht den Rückstand mit Essigester und trocknet bei 40 °C im Vakuum. Es werden 18,3 g (70% der Theorie) eines beigefarbenen Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 8,60 (s breit, 8H); 7,38 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9,3 Hz, 1H); 7,01 (Signalüberlagerung, 3H); 6,42 ppm (Signalüberlagerung, 2H).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ = 196,0 (CO); 165,0 (C-OH); 163,7 (C-OH); 140,1 (2 C-NH₂); 136,7 (C); 134,7 (CH); 117,9 (2 CH); 116,5 (CH); 112,5 (C); 108,3 (CH); 102,8 ppm (CH).

Elementaranalyse: C₁₃H₁₂N₂O₃ 2 HCl; M = 317,17; 1,3% Kristallwasser

	%C	%H	%N	%Cl
ber.:	48,84	5,16	8,76	21,07
gef.:	48,74	5,08	8,58	20,91

Stufe 3: (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon

1 g (3,1 mmol) (3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon-dihydrochlorid werden in 30 ml Wasser gelöst und durch Zugabe einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Es bildet sich dabei ein gelblicher Niederschlag, der abgesaugt wird. Nachwaschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen im Vakuum bei 40 °C ergeben 0,6 g (78% der Theorie) gelbliches Pulver.

FAB-MS: 245 [M+1]⁺, 100%

^1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 12,52 (s, 1H); 10,66 (s, 1H); 7,52 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8,7 Hz, 1H); 6,35 (Signalüberlagerung, 2H); 6,02 (m zentriert, 3H); 5,05 ppm (s verbreitert, 5H).

Beispiel 2: Haarfärbemittel

Farbträgermasse

10,0 g	Ethanol
10,0 g	Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wäßrige Lösung
10,0 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
0,3 g	Ascorbinsäure

0,4 g	(3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon-dihydrochlorid
X g	Entwicklersubstanz entsprechend Tabelle 1
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Man erhält die in Tabelle 1 genannten Nuancen.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Menge	Entwicklersubstanz	Farbton
2a	0,28 g	2,5-Diaminotoluol-sulfat	hellbraun
2b	0,32 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol-sulfat (1:1)	hellbraun
2c	0,16 g	4-Amino-3-methyl-phenol	aschblond
2d	0,30 g	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat (1:1)	rotviolett
2e	0,37 g	4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-anilin-sulfat (1:1)	mittelbraun
2f	0,14 g	2,5-Diaminotoluol-sulfat	weinrot
	0,15 g	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat (1:1)	

Beispiel 3: Haarfärbecreme

15,00 g	Cetylstearylalkohol (50/50)
5,00 g	Glycerinmonostearat
2,00 g	Cocamide DEA
10,00 g	Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
4,50 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
0,55 g	2,5-Diaminotoluol-sulfat
0,79 g	(3,5-Diaminophenyl)(2,4-dihydroxyphenyl)methanon- dihydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Der pH-Wert der Creme liegt bei 10,2.

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen Wasserstoffperoxid-emulsion vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidations-haarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Die erhaltenen Farbtönen auf verschiedenen Haarqualitäten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

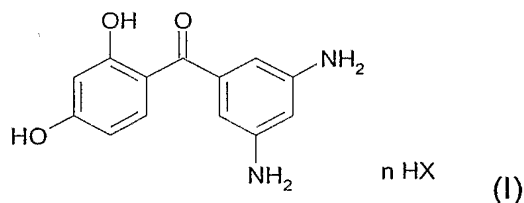
Tabelle 2

Haartyp	Nuance
gebleichtes Haar	mittel- bis dunkelbraun
zu 50% ergrautes Humanhaar	mittelbraun, sehr gute Grauabdeckung
Humanhaar der Tontiefe 7/0	mittelbraun

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. (3,5-Diamino-phenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte der Formel (I), mit $0 \leq n \leq 2$, und HX gleich einer anorganischen oder organischen Säure.

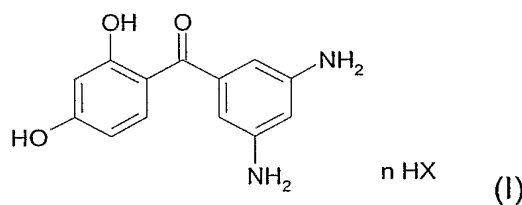


2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass die Säure HX ausgewählt ist aus Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure und Weinsäure.
3. Gebrauchsfertiges Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, das durch Vermischen einer Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Farbträgermasse mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2 enthält.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse) enthalten ist.
5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Entwicklersubstanz enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich weitere Entwicklersubstanzen und /oder Kupplersubstanzen und/oder direktziehende Farbstoffe enthält.
7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen (bezogen auf die Farbträgermasse) 0,01 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.
8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen (bezogen auf die Farbträgermasse) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
10. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2 zur oxidativen Färbung von synthetischen oder natürlichen Fasermaterialien.
11. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zunächst 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und Resorcin unter Friedel-Crafts-Bedingungen miteinander umgesetzt werden und sodann das erhaltene Produkt katalytisch zum Endprodukt der Formel (I) hydriert wird, welches abschließend entweder als freie Base oder als Säureaddukt isoliert wird.

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind das (3,5-Diamino-phenyl)(2,4-dihydroxy-phenyl)methanon sowie dessen Säureaddukte der Formel (I), mit $0 \leq n \leq 2$, und HX gleich einer anorganischen oder organischen Säure;



diese Verbindungen enthaltende Färbemittel sowie ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I).